

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平11-181484

(43)【公開日】

平成11年(1999)7月6日

## Public Availability

(43)【公開日】

平成11年(1999)7月6日

## Technical

(54)【発明の名称】

洗浄剤組成物

(51)【国際特許分類第6版】

C11D 3/60 CEE

B65D 81/24

C11D 17/04

17/06

/(C11D 3/60

3:39

3:08

3:37)

【FI】

C11D 3/60 CEE

B65D 81/24 F

C11D 17/04

17/06

【請求項の数】

11

【出願形態】

OL

【全頁数】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 11 - 181484

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) July 6 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) July 6 days

(54) [Title of Invention]

DETERGENT COMPOSITION

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C11D 3/60 CEE

B65D 81/24

C11D 17/04

17/06

C11D 3/60 /

3: 39

3: 08

3: 37)

[FI]

C11D 3/60 CEE

B65D 81/24 F

C11D 17/04

17/06

[Number of Claims]

11

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

8

**Filing****【審査請求】**

未請求

**(21)【出願番号】**

特願平9-349124

**(22)【出願日】**

平成9年(1997)12月18日

**Parties****Applicants****(71)【出願人】****【識別番号】**

000000918

**【氏名又は名称】**

花王株式会社

**【住所又は居所】**

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

**Inventors****(72)【発明者】****【氏名】**

雑賀 耕司

**【住所又は居所】**

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

**(72)【発明者】****【氏名】**

山田 浩之

**【住所又は居所】**

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

**(72)【発明者】****【氏名】**

佃 一訓

**【住所又は居所】**

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研

8

**[Request for Examination]**

Unrequested

**(21) [Application Number]**

Japan Patent Application Hei 9 - 349124

**(22) [Application Date]**

1997 (1997) December 18 days

**(71) [Applicant]****[Identification Number]**

000000918

**[Name]****KAO CORPORATION (DB 69-053-5703 )****[Address]**

Tokyo Prefecture Chuo-ku Nihonbashi Kayabacho 1-Chome 14-10

**(72) [Inventor]****[Name]**

Saika Koji

**[Address]**

Inside of Wakayama Prefecture Wakayama City Minato 1 334 Kao Corporation (DB 69-053-5703 ) research laboratory

**(72) [Inventor]****[Name]**

Yamada Hiroyuki

**[Address]**

Inside of Wakayama Prefecture Wakayama City Minato 1 334 Kao Corporation (DB 69-053-5703 ) research laboratory

**(72) [Inventor]****[Name]**

Tsukuda one training

**[Address]**

Inside of Wakayama Prefecture Wakayama City Minato 1 334

研究所内

Kao Corporation (DB 69-053-5703 ) research laboratory

## Agents

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

古谷 馨 (外3名)

Furuya Kaoru (3 others )

## Abstract

(57)【要約】

(57) [Abstract]

【課題】

[Problems to be Solved by the Invention]

洗浄力が優れ、基材損傷性が抑制されており、しかも保存安定性のよい洗浄剤組成物を得る。

detergency is superior, substrate damage behavior is controlled, furthermore detergent composition where storage stability is good is obtained.

【解決手段】

[Means to Solve the Problems]

過炭酸ナトリウムとアルカリ金属ケイ酸塩を含有しており、前記過炭酸ナトリウムが、表面を非イオン界面活性剤、ポリエチレングリコール又は無機金属塩により被覆されたものである洗浄剤組成物。

detergent composition. which is something which contained sodium percarbonate and alkali metal silicate, aforementioned sodium percarbonate, surface was covered by nonionic surfactant, polyethylene glycol or the inorganic metal salt

過炭酸ナトリウムの表面が前記成分により被覆されているので、長期保存時においてもケーキングが起こりにくい。

Because surface of sodium percarbonate it is covered by aforementioned component, caking is difficult to happen in time of long term storage.

## Claims

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項 1】

[Claim 1]

過炭酸ナトリウムとアルカリ金属ケイ酸塩を含有しており、前記過炭酸ナトリウムが、表面を界面活性剤、ポリアルキレングリコール又は無機金属塩により被覆されたものであることを特徴とする洗浄剤組成物。

We contain sodium percarbonate and alkali metal silicate, aforementioned sodium percarbonate, the surface is something which was covered by detergent, polyalkylene glycol or inorganic metal salt and the detergent composition, which densely is made feature

【請求項 2】

[Claim 2]

過炭酸ナトリウムと、界面活性剤、ポリアルキレングリコール又は無機金属塩との重量比が、10:1~10,000:1 である請求項 1 記載の洗浄剤組成物。

Of sodium percarbonate and weight ratio of detergent, polyalkylene glycol or inorganic metal salt, 10: 1 - 10,000:1 detergent composition. which is stated in Claim 1 which is

【請求項 3】

[Claim 3]

界面活性剤が非イオン界面活性剤である請求項 1 又は 2 記載の洗浄剤組成物。

detergent composition. which is stated in Claim 1 or 2 where detergent is nonionic surfactant

【請求項 4】

[Claim 4]

非イオン界面活性剤が、親水基としてエチレンオキシド基、プロピレンオキシド基又はエチレンオキシド基とプロピレンオキシド基を含む基を有し、疎水基として炭素数 6~18 の直鎖又は分岐

detergent composition. which is stated in Claim 3 which is something of one kind or more which is chosen from those where nonionic surfactant, has basis which includes ethylene oxide group, propylene oxide group or ethylene oxide group

鎖の脂肪族炭化水素基を有するものから選ばれる1種以上のものである請求項3記載の洗浄剤組成物。

【請求項5】

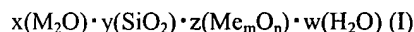
ポリアルキレングリコールが、ポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールである請求項1又は2記載の洗浄剤組成物。

【請求項6】

無機金属塩が、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム及び硫酸ナトリウムから選ばれる1種以上のものである請求項1又は2記載の洗浄剤組成物。

【請求項7】

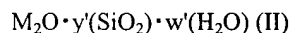
アルカリ金属ケイ酸塩が、次の一般式(I):



[式中、Mは周期律表のIa族元素、MeはIIa、IIb、IIIa、IVa又はVIII族元素から選ばれる1種以上を示し、 $y/x=0.5\sim 2.6$ 、 $z/x=0.01\sim 1.0$ 、 $n/m=0.5\sim 2.0$ 、 $w=0\sim 20$ の数を示す]で表されるものである請求項1~6のいずれか1記載の洗浄剤組成物。

【請求項8】

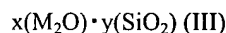
アルカリ金属ケイ酸塩が、次の一般式(II):



[式中、Mは周期律表のIa族元素を示し、 $y'=1.5\sim 4.0$ 、 $w'=0\sim 20$ の数を示す]で表されるものである請求項1~7のいずれか1記載の洗浄剤組成物。

【請求項9】

アルカリ金属ケイ酸塩が、次の一般式(III):



[式中、Mは周期律表のIa族元素を示し、 $y/x=0.5\sim 3.5$ を示す]で表されるものである請求項1~8のいずれか1記載の洗浄剤組成物。

【請求項10】

過炭酸ナトリウムとアルカリ金属ケイ酸塩との含有比が、重量比で100:1~1:2である請求項1~9のいずれか1記載の洗浄剤組成物。

【請求項11】

請求項1~10のいずれか1記載の洗浄剤組成物が、下記透湿性評価試験から求められる透湿度が3%以下である容器に充填されていることを

and propylene oxide group, as hydrophilic group possesses aliphatic hydrocarbon group of linear chain or branched chain of carbon number 6~18 as hydrophobic group

[Claim 5]

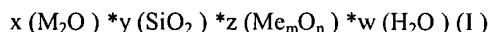
polyalkylene glycol, detergent composition. which is stated in Claim 1 or 2 which is a polyethylene glycol or a polypropylene glycol

[Claim 6]

inorganic metal salt, detergent composition. which is stated in Claim 1 or 2 which is something of one kind or more which is chosen from sodium carbonate, sodium hydrogen carbonate, potassium carbonate and sodium sulfate

[Claim 7]

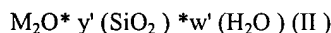
alkali metal silicate, following General Formula (I):



detergent composition. which is stated in any 1 of Claim 1~6 which is something which is displayed with [In Formula, as for M as for Group Ia element, Me of Periodic Table one kind or more which is chosen from IIa, IIb, IIIa, IVa or Group VIII element is shown, quantity of  $y/x=0.5\sim 2.6$ ,  $z/x=0.01\sim 1.0$ ,  $n/m=0.5\sim 2.0$ ,  $w=0\sim 20$  is shown]

[Claim 8]

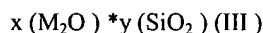
alkali metal silicate, following General Formula (II):



detergent composition. which is stated in any 1 of Claim 1~7 which is something which is displayed with [In Formula, M shows Group Ia element of Periodic Table, shows the quantity of  $y'=1.5\sim 4.0$ ,  $w'=0\sim 20$ ]

[Claim 9]

alkali metal silicate, following general formula (III):



detergent composition. which is stated in any 1 of Claim 1~8 which is something which is displayed with [In Formula, M shows Group Ia element of Periodic Table, shows  $y/x=0.5\sim 3.5$ ]

[Claim 10]

content of sodium percarbonate and alkali metal silicate, with weight ratio 100: 1 - 1: 2 the detergent composition. which is stated in any 1 of Claim 1~9 which is

[Claim 11]

detergent composition which is stated in any 1 of Claim 1~10, detergent composition. which has been filled in container where moisture permeability which is sought from

特徴とする洗浄剤組成物。

(透湿性評価試験)100g の塩化カルシウムを容器に入れ、密封後、温度 40 deg C、相対湿度 80%の条件下で 1 週間保存し、次式:透湿度(%) $= (W_2 - W_1) \times 100 / W_1$  [式中、 $W_1$  は塩化カルシウムの初期重量(100g)を示し、 $W_2$  は塩化カルシウムの 1 週間後の重量を示す]から求める。

## Specification

### 【発明の詳細な説明】

【0001】

### 【発明の属する技術分野】

本発明は、ケーキングを生じにくく、長期間安定した洗浄力を発揮することができる、特に硬質体用の洗浄剤として好適な洗浄剤組成物に関する。

【0002】

### 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

食品に由来する油脂汚れは、熱、日光、空気中の酸素等の作用により変質して、粘着性の樹脂状ないしは半乾固した状態になっている場合が多い。

このような変質した汚れを除去する技術として、特公昭 53-1168 号公報には、アルカリ性強力型洗浄剤、即ちアンモニア、モノエタノールアミン、水酸化ナトリウム等のアルカリ剤、セロソルブ、カルビトール等の水溶性溶剤及び界面活性剤からなる洗浄剤組成物が開示されている。

しかし、この洗浄剤は、アルミニウム等の金属表面に対する腐食性(損傷性)を有しているため、洗浄対象によっては使用できないという問題がある。

【0003】

かかる問題を解決するものとして、本願出願人は、過酸化水素放出版、特定の漂白活性化剤及び結晶性又は非結晶性のアルカリ金属ケイ酸塩を含有する硬質表面用漂白洗浄剤組成物を提案している(特開平 8-337796 号、特願平 9-127373 号明細書参照)。

この組成物は、高い洗浄力と洗浄対象への損傷性(基材損傷性)が抑制されたもので、アルミニウム等の金属に適用した場合でも、腐食等の問題を引き起こすことが少ないという点で優れ

the below-mentioned moisture permeability test is 3% or less and densely makes feature

(moisture permeability test) You insert calcium chloride of 100 g in container, 1 week retain after sealing up, and under condition of temperature 40 deg C, relative humidity 80% next formula: moisture permeability (%) seek from  $= (W_2 - W_1) \times 100 / W_1$  [In Formula,  $W_1$  shows initial stage weight (100 g) of calcium chloride,  $W_2$  shows weight of 1 week later of calcium chloride ].

### [Description of the Invention]

[0001]

### [Technological Field of Invention]

this invention is difficult to cause caking, detergency which long term stability is done can show, it regards preferred detergent composition as detergent for especially hard body.

[0002]

### [Prior Art And Problems To Be Solved By The Invention]

As for lipid contaminant which derives in foodstuff, degradation doing with the oxygen or other action in heat and sunlight, air, resin of tackiness or when it becomes state which semi-dry solid is done is many.

detergent composition which consists of alkaline strong type detergent, namely ammonia, monoethanolamine, sodium hydroxide or other alkali agent, cellosolve, carbitol or other water soluble solvent and detergent is disclosed in Japan Examined Patent Publication Sho 53-1168 disclosure as technology which removes soiling which this kind of degradation is done.

But, this detergent because it has possessed corrosiveness (damage behavior) for aluminum or other metal surface, is a problem that cannot use with cleaning object.

[0003]

this applicant hydrogen peroxide releasing body, specific bleach activator and has proposed bleaching detergent composition for the hard surface where contain crystalline or noncrystallinity alkali metal silicate as solves this problem, (Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-337796 number, Japan Patent Application Hei 9-127373 specification reference).

This composition, being something which damage behavior (substrate damage behavior) to high detergency and cleaning object is controlled, is something which is superior in point that causes corrosion or other problem densely it is small, even

たものである。

しかし、この組成物は、吸湿によりケーキングを生じることがあり、保存安定性の点において改善の余地がある。

【0004】

本発明は、優れた洗浄力を有し、基材損傷性が抑制されており、しかも長期保存時においてもケーキングを生じにくい保存安定性の優れた洗浄剤組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記目的を達成すべく研究を重ねた結果、過酸化水素放出体としての過炭酸ナトリウムの表面を特定成分で被覆することにより、洗浄力及び基材損傷抑制性を損なうことなく、保存安定性を改善できることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

即ち本発明は、過炭酸ナトリウムとアルカリ金属ケイ酸塩を含有しており、前記過炭酸ナトリウムが、表面を界面活性剤、ポリアルキレングリコール又は無機金属塩により被覆されたものであることを特徴とする洗浄剤組成物を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明で用いる過炭酸ナトリウムは、表面が界面活性剤、ポリアルキレングリコール又は無機金属塩で被覆されているものである。

この場合の被覆は、過炭酸ナトリウム粉末の一部又は全部が被覆されているものであるが、ケーキングを防止するためには全部が被覆されていることが好ましい。

【0008】

界面活性剤としては、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、両性界面活性剤を挙げることができるが、特に非イオン界面活性剤が好ましい。

非イオン界面活性剤としては、例えば、親水基としてアルキレンオキシド基を有し、疎水基として脂肪族炭化水素基又はアラルキル基を有しており、前記親水基と疎水基の比率が任意のものを挙げることができる。

with when it applies to aluminum or other metal.

But, this composition causes caking due to absorbed moisture, is densely, is a margin of improvement at point of storage stability.

[0004]

this invention has detergency which is superior, substrate damage behavior is controlled, the detergent composition where storage stability which is difficult to cause caking furthermore in time of long term storage is superior is offered densely makes objective.

[0005]

[Means to Solve the Problems]

As for these inventors in order that above-mentioned objective is achieved, without impairing detergency or substrate damage suppression by covering surface of the sodium percarbonate as hydrogen peroxide releasing body with specific component, storage stability can be improved densely to discover result of repeating research, this invention was completed.

[0006]

Namely this invention contains sodium percarbonate and alkali metal silicate, aforementioned sodium percarbonate, surface is something which was covered by detergent, polyalkylene glycol or the inorganic metal salt and detergent composition which densely is made feature is offered.

[0007]

[Embodiment of the Invention]

sodium percarbonate which is used with this invention is something where surface is covered with detergent, polyalkylene glycol or inorganic metal salt.

Coating in this case is something where one part or all of sodium percarbonate powder is covered, but in order to prevent caking, all is covered, it is desirable densely.

[0008]

As detergent, nonionic surfactant, cationic surfactant, anionic surfactant, amphoteric surfactant can be listed, but especially nonionic surfactant is desirable.

It possesses alkylene oxide group as nonionic surfactant, as for example hydrophilic group, it has possessed aliphatic hydrocarbon group or aralkyl group as hydrophobic group, aforementioned hydrophilic group and the ratio of hydrophobic group can list those of option.

この非イオン界面活性剤としては、親水基としてエチレンオキシド基、プロピレンオキシド基又はエチレンオキシド基とプロピレンオキシド基を含む基を有し、疎水基として炭素数6~18の直鎖又は分岐鎖の脂肪族炭化水素基を有するものから選ばれる1種又は2種以上のものが好ましい。

【0009】

ポリアルキレングリコールとしては、平均分子量が200~40,000のものを挙げることができ、平均分子量が300~10,000のものが好ましく、特にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールが好ましい。

【0010】

無機金属塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム及び硫酸ナトリウムから選ばれる1種又は2種以上を挙げることができる。

【0011】

過炭酸ナトリウムと、界面活性剤、ポリアルキレングリコール又は無機金属塩との重量比は、組成物の保存安定性を高めるため、好ましくは10:1~10,000:1であり、特に好ましくは30:1~1000:1である。

【0012】

過炭酸ナトリウムを界面活性剤、ポリアルキレングリコール又は無機金属塩で被覆する方法としては、例えば下記の方法を適用することができる。

【0013】

過炭酸ナトリウムを界面活性剤で被覆する方法としては、過炭酸ナトリウムに界面活性剤をスプレーする方法等を適用することができる。

【0014】

過炭酸ナトリウムをポリアルキレングリコールで被覆する方法としては、液状のポリアルキレングリコールの場合には界面活性剤と同様にし、固体状のポリアルキレングリコールの場合には、水、芳香族系溶剤に溶解させたのち、界面活性剤と同様に被覆処理することができる。

【0015】

過炭酸ナトリウムを無機金属塩を用いて被覆する方法としては、特開昭58-217599号の9頁以下の実施例及び特開昭59-196399号の5頁以下の実施例に記載のメタホウ酸ソーダの被覆方

As this nonionic surfactant, it possesses basis which includes ethylene oxide group, propylene oxide group or the ethylene oxide group and propylene oxide group as hydrophilic group, those of one, two or more kinds which is chosen from those which possess aliphatic hydrocarbon group of linear chain or branched chain of carbon number 6~18 as the hydrophobic group are desirable.

【0009】

As polyalkylene glycol, average molecular weight lists things such as 200 - 40,000, it is possible densely, average molecular weight thing 300 - 10,000 is desirable, the especially polyethylene glycol, polypropylene glycol is desirable.

【0010】

As inorganic metal salt, one, two or more kinds which is chosen from sodium carbonate, sodium hydrogen carbonate, potassium carbonate and sodium sulfate can be listed.

【0011】

Of sodium percarbonate and weight ratio of detergent, polyalkylene glycol or inorganic metal salt, in order to raise storage stability of composition, with preferably 10:1~10,000:1, is particularly preferably 30:1~1000:1.

【0012】

for example below-mentioned method can be applied detergent, polyalkylene glycol or sodium percarbonate as method which is covered with inorganic metal salt.

【0013】

method etc which spray does detergent in sodium percarbonate as method which covers sodium percarbonate with detergent, can be applied.

【0014】

As method which covers sodium percarbonate with polyalkylene glycol, in case of the polyalkylene glycol of liquid state to similar to detergent, in case of polyalkylene glycol of solid state, after melting in water and aromatic solvent, coating it is possible to similar to detergent.

【0015】

It applies coating method with Working Example of 9 page or less of Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-217599 number and coating method of sodium metaborate which is stated in Working Example of 5 page or less of Japan

法による被覆方法を応用し、メタホウ酸ソーダに換えて上記の無機金属塩を用いて被覆することができる。

この方法は、次のとおりである。

過炭酸ソーダ 100g を攪拌式混合機に入れ、250rpm で攪拌を行いながら、メタホウ酸ソーダ・四水塩( $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )5g の 25%水溶液(加熱溶解して調製)を噴霧して10分間攪拌したのち、熱風乾燥してメタホウ酸ソーダ・四水塩で被覆された過炭酸ソーダを得る。

【0016】

過炭酸ナトリウムの含有量は、洗浄剤組成物中において、十分な洗浄力を付与し、経済性を考慮すると、好ましくは 10~95 重量%であり、特に好ましくは 20~85 重量%である。

【0017】

本発明で用いるアルカリ金属ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等の非晶性のアルカリ金属塩ケイ酸塩、結晶性アルカリ金属ケイ酸塩等を挙げることができ、これらは 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

【0018】

このようなアルカリ金属ケイ酸塩としては、例えば、下記の 1 一般式(I)の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩、2 一般式(II)の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩又は 3 一般式(III)の非晶性アルカリ金属ケイ酸塩を挙げることができる。

【0019】

	x(M2O)	•y(SiO2)	•z(MemOn)	•w(H2O)			)
<GAI ID=0001>	x (M2O )	*y (SiO2 )	*z (MemOn )	*w (H2O )			)

の IIa、IIb、IIIa、IVa は VIII 族元素から選ばれる 1 種又は 2 種以上の組み合わせを示し、 $y/x = 0.5 \sim 2.6$ 、 $z/x = 0.01 \sim 1.0$ 、 $n/m = 0.5 \sim 2.0$ 、 $w = 0 \sim 20$  を示す]。

【0020】

一般式(I)において、M は周期律表の Ia 族元素から選ばれるもので、Na、K 等を挙げることができる。

これらは単独で又は例えば  $\text{Na}_2\text{O}$  と  $\text{K}_2\text{O}$  とが混合して、 $\text{M}_2\text{O}$  成分を構成してもよい。

Unexamined Patent Publication Showa 59-196399 number making use of inorganic metal salt is covered sodium percarbonate as method which, changes into sodium metaborate and it can covermaking use of above-mentioned inorganic metal salt.

This method is as follows.

While inserting sodium percarbonate 100g in stirred type mixer, agitating with 250 rpm, the sodium metaborate \* tetrahydrate ( $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) atomization doing 25% aqueous solution (heating and melting doing, it manufactures) of 5 g, 10 min after agitating, hot air drying doing, you obtain sodium percarbonate which was covered with sodium metaborate \* tetrahydrate.

【0016】

When content of sodium percarbonate grants satisfactory detergency in in detergent composition, considers economy, with preferably 10~95 weight%, it is a particularly preferably 20~85 weight%.

【0017】

sodium silicate, potassium silicate or other amorphous alkali metal salt silicate, crystalline alkali metal silicate etc is listed as alkali metal silicate which is used with this invention, it is possible densely, these can use one, two or more kinds.

【0018】

As this kind of alkali metal silicate, crystalline alkali metal silicate of crystalline alkali metal silicate, 2 General Formula (II) of for example below-mentioned 1 General Formula (I) or amorphous alkali metal silicate of 3 general formula (III) can be listed.

【0019】

IIa、IIb、IIIa、IVa shows combination of one, two or more kinds which is chosen from the Group VIII element, shows  $y/x = 0.5 \sim 2.6$ 、 $z/x = 0.01 \sim 1.0$ 、 $n/m = 0.5 \sim 2.0$ 、 $w = 0 \sim 20$ ).

【0020】

In General Formula (I), M being something which is chosen from the Group Ia element of Periodic Table, can list Na, K etc.

These or for example  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2\text{O}$  mixing with alone, may form the  $\text{M}_2\text{O}$  component.



## 【0021】

一般式(I)において、Me は周期律表の IIa 族元素、IIb 族元素、IIIa 族元素、IVa 族元素又は VIII 族元素から選ばれ、例えば Mg、Ca、Zn、Y、Ti、Zr、Fe 等を挙げることができる。

これらは特に限定されるものではないが、資源及び安全上の点から、好ましくは Mg、Ca である。

また、これらは単独で又は 2 種以上を混合して用いてもよく、例えば MgO、CaO 等が混合して  $Me_mO_n$  成分を構成していてもよい。

## 【0022】

一般式(I)において、 $y/x$  は、アルカリ能が低くなってアルカリ剤として不十分となり、イオン交換能も低くなってイオン交換体としても不十分となることを防止し、耐水溶性が不十分となり、ケーキング性、溶解性、組成物の粉末物性に著しく悪影響を及ぼすことを防止するため、好ましくは 0.5~2.6 であり、特に好ましくは 1.5~2.2 である。

また、一般式(I)において、 $z/x$  は、オン交換能が低くなり、イオン交換体として不十分となることを防止し、耐水溶性が不十分となることを防止するため、好ましくは 0.01~1.0 であり、特に好ましくは 0.02~0.9 である。

さらに、一般式(I)のアルカリ金属ケイ酸塩は水和物であってもよく、その場合には  $w=1\sim 20$  である。

## 【0023】

$x$ 、 $y$ 、 $z$  は、前記の  $y/x$  比、 $z/x$  比に示されるような関係であれば特に限定されるものではない。

なお、前記のように  $x(M_2O)$  が例えば  $x'(Na_2O) \cdot x''(K_2O)$  となる場合は、 $x$  は  $x'+x''$  となる。

このような関係は、 $z(Me_mO_n)$  成分が 2 種以上のものからなる場合における  $z$  においても同様である。

また、 $n/m$  は、当該元素に配位する酸素イオン数を示し、実質的には 0.5、1.0、1.5、2.0 の値から選ばれる。

## 【0024】

一般式(I)の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は、 $M_2O$ 、 $SiO_2$  及び  $Me_mO_n$  の三成分からなるものであるが、これらの各成分の原料としては特に限定されるものではなく、公知の化合物を用いるこ

## 【0021】

In General Formula (I), Me is chosen from Group IIa element, Group IIb element, Group IIIa element, Group IVa element or Group VIII element of Periodic Table, can list for example Mg, Ca, Zn, Y, Ti, Zr, Fe etc.

These are not something which especially is limited. From point on resource and safety, it is a preferably Mg, Ca.

In addition, mixing alone or two kinds or more, it is possible to use these, for example MgO, CaO etc mixing, to form  $Me_mO_n$  component it is possible.

## 【0022】

In General Formula (I),  $y/x$ , alkali ability becoming low, becomes insufficient as alkali agent, also ion exchange ability becomes low and becomes insufficient as the ion exchanger, it prevents densely, water resistant solubility becomes insufficient, in order causes adverse effect to powder characteristic of caking, solubility, composition considerably and to prevent densely, with preferably 0.5~2.6, it is a particularly preferably 1.5~2.2.

In addition, as for  $z/x$ , on exchange ability becomes low in General Formula (I), becomes insufficient as ion exchanger, in order it prevents densely, water resistant solubility becomes insufficient and to prevent densely, with preferably 0.01~1.0, it is a particularly preferably 0.02~0.9.

Furthermore, alkali metal silicate of General Formula (I) is good even with hydrate, in that case it is a  $w=1\sim 20$ .

## 【0023】

$x$ ,  $y$ ,  $z$ , if it is a kind of relationship which is shown in the aforementioned  $y/x$  ratio,  $z/x$  ratio, is not something which especially is limited.

Furthermore, aforementioned way when  $x(M_2O)$  for example  $x'(Na_2O) \cdot x''(K_2O)$  with it becomes,  $x$  becomes  $x'+x''$ .

As for relationship of this kind of, when  $z(Me_mO_n)$  component consists of those of 2 kinds or more, it is similar regarding  $z$  which can be put.

In addition,  $n/m$  shows oxygen number of ions which coordination is made the this said element, is chosen substantially from 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 values.

## 【0024】

As for crystalline alkali metal silicate of General Formula (I), it is something which consists of three components of  $M_2O$ ,  $SiO_2$  and  $Me_mO_n$ , but as starting material of these each component it is not something which especially is limited,

とができる。

例えば、 $M_2O$  成分の原料としては、 $NaOH$ 、 $KOH$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $Na_2SO_4$  等を挙げることができ、 $SiO_2$  成分の原料としては、ケイ石、カオリン、タルク、溶融シリカ、ケイ酸ソーダ等を挙げることができ、 $Me_mO_n$  成分の原料としては、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $MgO$ 、 $ZrO_2$ 、ドロマイト等を挙げることができる。

【0025】

一般式(I)の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の製造方法は、目的とする結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の  $x$ 、 $y$  及び  $z$  の数となるように所定の量比で上記の原料成分を混合し、通常 300~1500 deg C、好ましくは 500~1000 deg C、特に好ましくは 600~900 deg C の範囲で焼成して結晶化させる方法を挙げることができる。

温度が前記範囲内であると、充分な結晶化により耐水溶性を付与し、適度な粒度に保って充分なイオン交換能を付与することができる。

なお、前記温度範囲における加熱時間は通常 0.1~24 時間である。

このような焼成は、電気炉、ガス炉等を用いて行う。

【0026】

一般式(I)の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の粒径は特に限定されるものではないが、好ましくは 0.01~100  $\mu m$  の範囲である。

【0027】

$2 M_2O \cdot y'(SiO_2) \cdot w'(H_2O)$  (II) [式中、 $M$  はアルカリ金属を示し、 $y'=1.5\sim4.0$ 、 $w'=0\sim20$  を示す]。

【0028】

一般式(II)において、 $M$  は一般式(I)と同じ意味を示す。

$y'$  及び  $w'$  は、 $y'$  が 1.7~2.2 で、 $w'$  が 0 のものが好ましい。

また、イオン交換容量が 100~400mg $CaCO_3/g$  のものが好ましい。

【0029】

一般式(II)の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は、一般的には無定形のガラス状ケイ酸ソーダを 200~1000 deg C で焼成して結晶性とするこ

compound of public knowledge can be used.

As starting material of for example  $M_2O$  component,  $NaOH$ 、 $KOH$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $Na_2SO_4$  etc is listed, it is possible densely, it lists silicestone, kaolin, talc, fused silica, sodium silicate etc as starting material of  $SiO_2$  component, it is possible densely,  $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$  it can list  $MgO$ 、 $ZrO_2$ 、dolomite etc as the starting material of  $Me_mO_n$  component.

【0025】

manufacturing method of crystalline alkali metal silicate of General Formula (I) in order to become  $x$ 、 $y$  of crystalline alkali metal silicate which is made objective and quantity of  $z$ , mixes the above-mentioned starting material component with predetermined proportion, calcines in range of usually 300-1500 deg C, preferably 500~1000 deg C, particularly preferably 600~900 deg C and can list method which crystallization is done.

When temperature is inside aforementioned range, it grants water resistant solubility with satisfactory crystallization, maintains at suitable granularity and can grant the satisfactory ion exchange ability.

Furthermore, heating time in aforementioned temperature range is usually 0.1 - 24 hours.

It does this kind of calcining, making use of electric furnace, gas furnace etc.

【0026】

particle diameter of crystalline alkali metal silicate of General Formula (I) is not something which especially is limited. It is a range of preferably 0.01~100  $\mu m$ .

【0027】

$2 M_2O \cdot y'(SiO_2) \cdot w'(H_2O)$  (II) {In Formula,  $M$  shows alkali metal, shows  $y'=1.5\sim4.0$ 、 $w'=0\sim20$  }.

【0028】

In General Formula (II),  $M$  General Formula (I) with shows same meaning.

As for  $y'$  and  $w'$ ,  $y'$  with 1.7 - 2.2,  $w'$  those of 0 is desirable.

In addition, ion exchange capacity those of 100 - 400 mg  $CaCO_3/g$  is desirable.

【0029】

crystalline alkali metal silicate of General Formula (II), calcining glass sodium silicate of amorphous generally with 200 - 1000 deg C, makes crystalline, it is acquired by densely.

よって得られる。

合成方法の詳細は、例えば Phys.Chem.Glasses.7, p127-p138(1966)、Z.Kristallogr., 129,p 396-p404(1969)等に記載されている。

また、一般式(V)の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は、例えば、ヘキスト社より商品名「Na-SKS-6」( $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )として、粉末状、顆粒状のものが入手できる。

【0030】

一般式(II)の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の粒径は特に限定されるものではないが、好ましくは  $0.01\sim 100\mu\text{m}$  の範囲である。

【0031】

$3x(\text{M}_2\text{O})\cdot y(\text{SiO}_2)$  (III)

[式中、M は周期律表の Ia 族元素を示し、 $y/x=0.5\sim 3.5$  を示す]。

【0032】

一般式(III)において、M、x、y は一般式(I)と同じ意味を示す。

一般式(III)において、 $y/x$  は、アルカリ能が低くなってアルカリ剤として不十分となり、イオン交換能も低くなってイオン交換体としても不十分となることを防止し、耐水溶性が不十分となり、ケーキング性、溶解性、組成物の粉末物性に著しく悪影響を及ぼすことを防止するため、好ましくは  $1.5\sim 3.0$  である。

一般式(III)で表される非晶性のアルカリ金属ケイ酸塩としては、ケイ酸ソーダ 1 号、ケイ酸ソーダ 2 号、ケイ酸ソーダ 3 号等を挙げることができる。

【0033】

アルカリ金属ケイ酸塩の含有量は、洗浄剤組成物中において、基材を損傷させないこと及び経済性を考慮すると、好ましくは  $0.1\sim 30$  重量%であり、特に好ましくは  $1\sim 15$  重量%である。

【0034】

過炭酸ナトリウムとアルカリ金属ケイ酸塩の配合比は、基材への損傷抑制効果を付与し、保存時の安定性を高めるため、好ましくは  $100:1\sim 1:2$  であり、特に好ましくは  $30:1\sim 1:1$  である。

【0035】

本発明の洗浄剤組成物には、さらに漂白活性化剤を配合することができる。

Details of synthetic method, for example Physics and Chemistry of Glasses (0031 - 9090, PCGLA ) 7, p127-p138 (1966), Zeitschrift fuer Kristallographie (0044 - 2968, ZEKGA ), 129,are stated in p 396-p404 (1969) etc.

In addition, those of powder, granule can procure crystalline alkali metal silicate of General Formula (V ),tradename "Na-SKS-6 " ( $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ) as from for example Hoechst Company.

【0030】

particle diameter of crystalline alkali metal silicate of General Formula (II ) is not something which is specially limited. It is a range of preferably  $0.01\sim 100\mu\text{m}$ .

【0031】

$3x(\text{M}_2\text{O})\cdot y(\text{SiO}_2)$  (III )

[In Formula, M shows Group Ia element of Periodic Table, shows  $y/x=0.5\sim 3.5$  ].

【0032】

In general formula (III ), M, x, y General Formula (I ) with shows same meaning.

In general formula (III ),  $y/x$  , alkali ability becoming low, becomes insufficient as alkali agent, also ion exchange ability becomes low and becomes insufficient as the ion exchanger, it prevents densely, water resistant solubility becomes insufficient, in order causes adverse effect to powder characteristic of caking, solubility, composition considerably and to prevent densely, it is a preferably  $1.5\sim 3.0$ .

sodium silicate 1 number, sodium silicate 2 number and sodium silicate 3 number etc can be listed as amorphous alkali metal silicate which is displayed with general formula (III ).

【0033】

content of alkali metal silicate, when thing and economy which damage do not do substrate in detergent composition, are considered, with preferably  $0.1\sim 30$  weight% , is particularly preferably  $1\sim 15$  weight%.

【0034】

In order proportion of sodium percarbonate and alkali metal silicate grants damage suppression effect to the substrate, to raise stability when retaining, with preferably  $100:1\sim 1:2$  , it is a particularly preferably  $30:1\sim 1:1$ .

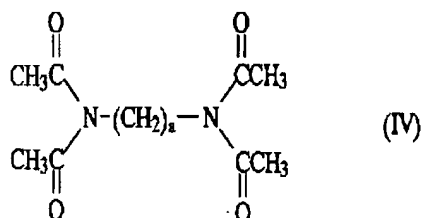
【0035】

Furthermore bleach activator can be combined in detergent composition of this invention.

漂白活性化剤としては特に限定されるものではないが、例えば、下記の一般式(IV)で表されるN,N,N'-テトラアセチル化合物や、一般式(V)、(VI)、(VII)又は(VIII)で表されるエステル化合物を挙げることができ、これらは1種又は2種以上を組み合わせることで配合することができる。

【0036】

【化1】

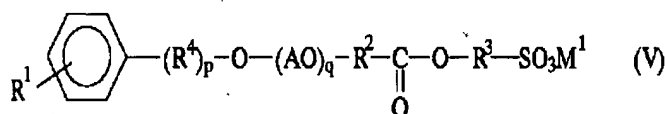


【0037】

[式中、a は 0 又は 1~6 の整数を示す]

【0038】

【化2】



【0039】

[式中、R<sup>1</sup> は、水素原子、炭素数 1~10 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、アルケニル基又はアシル基を示し; R<sup>2</sup> は、炭素数 1~8 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基又は炭素数 1~5 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基で置換されていてもよいフェニレン基を示し; R<sup>3</sup> は、炭素数 1~8 の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し; R<sup>4</sup> は、炭素数 1~5 の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し; p は 0 又は 1 を示し; A は、炭素数 2~4 の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し; q は、アルキレンオキシドの平均付加モル数を示す 1~100 の数であり、q が 2 以上の場合には A は同一でも異なってもよく; M<sup>1</sup> はアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム、アルキルアンモニウム又はアルカノールアンモニウムを示す]

【0040】

【化3】

As bleach activator it is not something which especially is limited. N,N,N'-tetra acetylation compound and General Formula which are displayed with for example below-mentioned General Formula (IV) (V), (VI), ester compound which is displayed with the(VII) or (VIII) is listed, it is possible densely, it can combine thesecombining one, two or more kinds.

【0036】

[Chemical Formula 1]

【0037】

[In Formula, a shows integer of 0 or 1~6]

【0038】

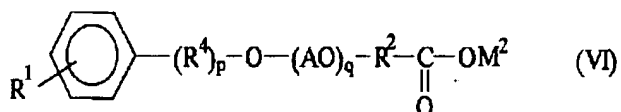
[Chemical Formula 2]

【0039】

[In Formula, R<sup>1</sup> shows alkyl group、alkenyl group or acyl group of linear chain or branched chain of hydrogen atom、carbon number 1~10 and; R<sup>2</sup> shows optionally substitutable phenylene group with alkylene group of straight chain or branched chain of carbon number 1~8 or alkyl group of straight chain or branched chain of carbon number 1~5 and; R<sup>3</sup> shows alkylene group of linear chain or branched chain of carbon number 1~8 and; R<sup>4</sup> shows alkylene group of linear chain or branched chain of carbon number 1~5 and; p shows 0 or 1; as for A, alkylene group of linear chain or branched chain of carbon number 2~4 showing; As for q, when at number 1 - 100 where average number of moles added of alkylene oxide is shown, q is 2 or more as for A as for identical or different; M<sup>1</sup> the alkali metal atom、alkaline earth metal atom、ammonium、alkyl ammonium or alkanol ammonium is shown]

【0040】

[Chemical Formula 3]

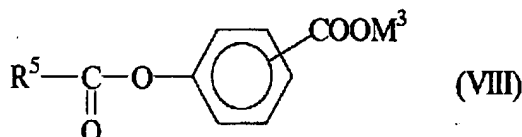
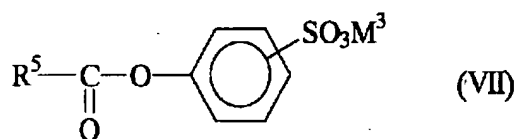


[0041]

[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 、 $p$ 、 $A$  及び  $q$  は、一般式(V)と同じ意味を示し、 $\text{M}^2$  は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム、アルキルアンモニウム又はアルカノールアンモニウムを示す]

[0042]

[化 4]



[0043]

[式中、式中 $\text{R}^5$ は、炭素数6~13の直鎖アルキル基を示し、 $\text{M}^3$  は、水素原子又はアルカリ金属原子を示す]。

[0044]

漂白活性化剤の配合量は、過炭酸ナトリウムに対して、好ましくは 1~100 重量%であり、特に好ましくは 2~80 重量%であり、さらに好ましくは 3~30 重量%である。

[0045]

本発明の洗浄剤組成物には、さらに界面活性剤を配合することができる。

界面活性剤としては、アルキルグリコシド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー(商品名プルロニック;BASF社製)、脂肪酸モノグリセリド、アミノオキシド等の非イオン界面活性剤;石鹼、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキ

[0041]

[In Formula,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^4$ ,  $p$ ,  $A$  and  $q$  General Formula (V) with show samemeaning,  $\text{M}^2$  shows hydrogen atom, alkali metal atom, alkaline earth metal atom, ammonium, alkyl ammonium or alkanol ammonium ]

[0042]

[Chemical Formula 4]

[0043]

[ $\text{R}^5$  in Formula and in Formula shows straight chain alkyl group of carbon number 6~13,  $\text{M}^3$  shows hydrogen atom or alkali metal atom ].

[0044]

blended amount of bleach activator, with preferably 1~100 weight% , with particularly preferably 2~80 weight% , furthermore is preferably 3~30 weight% vis-a-vis sodium percarbonate.

[0045]

Furthermore detergent can be combined in detergent composition of this invention.

As detergent, alkyl glycoside, polyoxyethylene alkyl ether, sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene fatty acid ester, oxyethylene group oxypropylene block polymer (tradename pluronic; BASF supplied ), aliphatic acid monoglyceride, amine oxide or other nonionic surfactant; soap, alkyl sulfonate, alkylbenzene sulfonate, polyoxyethylene alkyl ether sulfate, sulfosuccinic acid diester salt or other anionic surfactant; mono or di alkyl amine and its polyoxyethylene adduct,

ルエーテル硫酸塩、スルホコハク酸ジエステル塩等の陰イオン界面活性剤;モノ又はジアルキルアミン及びそのポリオキシエチレン付加物、モノ又はジ長鎖アルキル第4級アンモニウム塩等の陽イオン界面活性剤;カルボベタイン、スルホベタイン、ヒドロキシスルホベタイン等の両性界面活性剤等を挙げることができ、これらは1種又は2種以上を組み合わせて配合することができる。

これらの中でも洗浄力が優れている点から、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、石鹼等の陰イオン界面活性剤が好ましい。

界面活性剤の配合量は、義歯洗浄剤組成物中において、好ましくは0.01~30重量%であり、特に好ましくは0.1~20重量%であり、さらに好ましくは1~5重量%である。

#### 【0046】

本発明の洗浄剤組成物は、さらにpHを調整するための緩衝剤を配合することができる。

緩衝剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化、水酸化アンモニウム、モノ、ジ又はトリエタノールアミン等のアミン誘導体、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩、炭酸アンモニウム等の炭酸塩、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のアルカリ金属のケイ酸塩、ケイ酸アンモニウム等のケイ酸塩等を挙げることができ、さらにはこれらの他にも、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム等のアルカリ金属硫酸塩、硫酸アンモニウム塩、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、重炭酸リチウム等のアルカリ金属重炭酸塩、重炭酸アンモニウム等を配合することもできる。

これらの緩衝剤の配合量は、調整しようとするpHにより異なるものであるが、洗浄剤組成物中において、好ましくは0.01~30重量%である。

#### 【0047】

本発明の洗浄剤組成物には、さらにキレート剤を配合することができる。

一般に酸素系の洗浄剤は、微量の金属によって自己分解することが知られており、キレート剤を配合することにより、洗浄性能の低下を防止し、保存安定性を向上させることができる。

キレート剤としては、トリポリリン酸、ピロリン酸、オルソリン酸、ヘキサメタリン酸等のアルカリ金属塩、エチレンジアミン4酢酸(EDTA)、ヒドロキシイミノ2酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、ニ

mono or di long chain alkyl quaternary ammonium salt or other cationic surfactant; carbobetaine、 sulfobetaine、 hydroxy sulfobetaine or other amphoteric surfactant etc are listed, it is possible densely, it can combinethese combining one, two or more kinds.

From point where detergency is superior, alkyl sulfonate、 alkylbenzene sulfonate, the polyoxyethylene alkyl ether sulfate、 soap or other anionic surfactant is desirable even among these.

blended amount of detergent, with preferably 0.01~30 weight% , with particularly preferably 0.1~20 weight% , furthermore is preferably 1~5 weight% in denture cleaner composition.

#### 【0046】

detergent composition of this invention furthermore can combine buffer in order to adjust pH.

As buffer, silicate、 ammonium silicate or other silicate etc of carbonate、 ammonium carbonate or other carbonate、 sodium silicate、 potassium silicate or other alkali metal of hydroxide、 ammonium hydroxide、 mono、 di or tri ethanolamine or other amine derivative、 sodium carbonate、 potassium carbonate or other alkali metal of sodium hydroxide、 potassium hydroxide or other alkali metal is listed, it is possible densely, furthermore also it is possible to for these in addition to, to combine sodium sulfate、 potassium sulfate、 lithium sulfate or other alkali metal sulfate、 ammonium sulfate salt, sodium bicarbonate、 potassium bicarbonate、 lithium bicarbonate or other alkali metal bicarbonate and ammonium bicarbonate etc.

blended amount of these buffer is something which differs depending upon the pH which it tries to adjust, but it is a preferably 0.01~30 weight% in detergent composition.

#### 【0047】

Furthermore chelator can be combined in detergent composition of this invention.

autodecomposition it does detergent of oxygen-based, generally with metal of trace amount, it is informed densely, it can prevent decrease of the washing performance by combining chelator, storage stability can improve.

As chelator, tripolyphosphoric acid、 pyrophosphoric acid、 ortho phosphoric acid、 hexametaphosphoric acid or other alkali metal salt、 ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA ), N- oxide、 poly al of hydroxy imino 2 acetic acid、

トリロ 3 酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン 3 酢酸、ジエチレントリアミン 5 酢酸、トリエチレンテトラミン 6 酢酸及びこれらのアルカリ金属塩、アミノトリメチレンホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸の N-オキシド、ポリ  $\alpha$ -ヒドロキシアクリル酸及びこれらのアルカリ金属塩等を挙げることができ、これらは 1 種又は 2 種以上を組み合わせることで配合することができる。

キレート剤の配合量は、洗浄剤組成物において、好ましくは 0.0001~10 重量%であり、特に好ましくは 0.001~3 重量%である。

【0048】

本発明の洗浄剤組成物には、さらに酵素を配合することができる。

酵素としては、プロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、イソアミラーゼ、プルランナーゼ、オキシダーゼ、パーオキシダーゼ等を挙げることができ、これらは 1 種又は 2 種以上を組み合わせることで配合することができる。

【0049】

本発明の洗浄剤組成物には、さらに必要に応じて、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、キシレンスルホン酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ナトリウム、尿素等の可溶化剤、殺菌剤、各種薬剤、過酸化物の安定化剤、浸透剤、粘土等の懸濁化剤、研磨剤、顔料、染料、香料等を配合することができる。

【0050】

本発明の洗浄剤組成物は、水溶液の pH が好ましくは 3~13 であり、特に好ましくは 6~12 である。

【0051】

本発明の洗浄剤組成物は、所定条件における透湿性評価試験から求められる透湿度が 3%以下である容器に充填することが好ましい。

この透湿性評価試験は、下記のとおりである。

(透湿性評価試験) 100g の塩化カルシウムを容器に入れ、密封後、温度 40 deg C、相対湿度 80%の条件下で 1 週間保存し、次式: 透湿度 (%) =  $(W_2 - W_1) \times 100 / W_1$  [式中、 $W_1$  は塩化カルシウムの初期重量(100g)を示し、 $W_2$  は塩化カルシウムの 1 週間後の重量を示す] から求める。

dihydroxy ethyl glycine, nitrilo 3 acetic acid, hydroxy ethylenediamine 3 acetic acid, diethylenetriamine 5 acetic acid, triethylene tetramine 6 acetic acid and these alkali metal salt, amino trimethylene phosphonic acid, 1-hydroxy ethylidene-1, 1-di phosphonic acid, ethylenediamine tetramethylene phosphonic acid, diethylenetriamine penta-methylene phosphonic acid, amino trimethylene phosphonic acid -hydroxyacrylic acid and these alkali metal salt etc is listed, it is possible densely, it can combine these combining one, two or more kinds.

blended amount of chelator, with preferably 0.0001~10 weight%, is particularly preferably 0.001~3 wt% in detergent composition.

【0048】

Furthermore enzyme can be combined in detergent composition of this invention.

As enzyme, protease, amylase, lipase, isoamylase, pullulanase, oxidase, peroxidase etc is listed, it is possible densely, it can combine these combining one, two or more kinds.

【0049】

Furthermore according to need, p-toluenesulfonic acid sodium and stabilizer, permeant, clay or other suspending agent, abrasive, pigment, dye, perfume etc of sodium xylenesulfonate, alkenyl sodium succinate, urea or other solubilizer, microbicide, various chemical, peroxide can be combined in detergent composition of this invention.

【0050】

detergent composition of this invention, pH of aqueous solution being preferably 3~13, is the particularly preferably 6~12.

【0051】

As for detergent composition of this invention, it is filled in container where the moisture permeability which is sought from moisture permeability test in specified condition is 3% or less densely it is desirable.

This moisture permeability test is below-mentioned sort.

(moisture permeability test) You insert calcium chloride of 100 g in container, 1 week retain after sealing up, and under condition of temperature 40 deg C, relative humidity 80% next formula: moisture permeability (%) seek from =  $(W_2 - W_1) \times 100 / W_1$  [In Formula,  $W_1$  shows initial stage weight (100 g) of calcium chloride,  $W_2$  shows weight of 1 week later of calcium chloride.]

【0052】

本発明の洗浄剤組成物を充填する容器の形態は特に限定されるものではなく、通常用いられているようなボトル、パウチ、カートンボックス等を用いることができる。

【0053】

本発明の洗浄剤組成物は、種々の用途に適用することができるものであり、例えば、衣料用洗浄剤、衣料用漂白剤、硬質体用洗浄剤、硬質体用漂白剤、義歯用洗浄剤、全自動洗濯機洗濯槽用洗浄剤として用いることができる。

ここで「硬質体」とは、平面的であるか又は立体的であるかを問わず、一定の形状を保持しているものを意味するものであり、洗浄処理ができるものであれば、硬さの程度は限定されるものではない。

この硬質体としては、プラスチック、ゴム、金属、タイル、レンガ、コンクリート、セメント、ガラス、木等からなる床、階段、壁等の固定物のほか、それらからなる各種器械、器具、道具、家具、食器等の人が接触するもの全般を挙げることができる。

よって、本発明の洗浄剤組成物は、硬質体用洗浄剤として、床用洗浄剤、食器用漂白剤、台所用漂白剤、台所用つけ置き洗浄剤、浴室用洗浄剤、浴室用カビとり剤、全自動洗濯機洗濯槽の洗浄剤、排水パイプの洗浄剤、台所や洗面所の小物の洗浄剤等に適用することができる。

【0054】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0055】

## 試験例 1 (透湿性評価試験)

一般的な洗浄剤用の各種容器を用いて、それらの透湿性を測定した。

各容器に 100g の塩化カルシウム(片山化学社製、水分測定用)を入れ、密封した。

なお、ボトルの場合には蓋を閉め、パウチの場合はヒートシールし、空気抜き用の 0.3mm のス

week later of calcium chloride ].

【0052】

detergent composition of this invention morphological form of container which is filled is not something which especially is limited, kind of bottle, pouch, carton box etc which usually is used can be used.

【0053】

Being something which can be applied to various application, you can use the detergent composition of this invention, as detergent for detergent, completely automatic laundry machine laundry tank of bleach, denture of the detergent, hard body of for example clothing detergent, clothing bleach, hard body.

Whether "hard body" with, it is a flat here, or is a steric, being something which means those which keep fixed shape of regardless, if it is something which can do washing, extent of hardness is not something which is limited.

As this hard body, other than bed, stairs, wall or other anchorage which consists of plastic, rubber, metal, tile, brick, concrete, cement, glass, wood etc, all those to which various machine, tool, tool, furniture, cookware or other people who consist of those contact can be listed.

Depending, for bleach, kitchen for bleach, kitchen of detergent, cookware of bed you attach detergent composition of this invention, as detergent for hard body, leave and can apply to detergent, kitchen of detergent, wastewater pipe of mold taking agent, completely automatic laundry machine laundry tank for detergent, bathroom of detergent, bathroom and detergent etc of small article of the washroom.

【0054】

## [Working Example(s)]

this invention furthermore is explained in detail below, with Working Example, but this invention is not something which is limited with these.

【0055】

## Test Example 1 (moisture permeability test)

Making use of various container for general detergent, those moisture permeability were measured.

You inserted calcium chloride (For Katayama Chemical Inc. (DB 69-069-5580) supplied, water content measurement) of 100 g in each container, sealed up.

Furthermore, in case of bottle you closed cover, in case of the pouch heat seal you did, provided slit of 0.3 mm for the



リットを設けた。

その後、温度 40 deg C、相対湿度 80%の条件で 1 週間保存した。

測定した保存前後の塩化カルシウムの重量から、次式:透湿度(%)=( $W_2-W_1$ ) × 100/ $W_1$  [式中、 $W_1$ は塩化カルシウムの初期重量(100g)を示し、 $W_2$ は塩化カルシウムの 1 週間後の重量を示す]により透湿度を求めた。

容器ごとの透湿度は次のとおりである。

(容器の種類)		(透湿度)	
(types of container )		(moisture permeability )	
ボトルA		3. 7%	
bottle A		3.7%	
ボトルB		2. 3%	
bottle B		2.3%	
ボトルC		1. 2%	
bottle C		1.2%	
パウチA		4. 2%	
pouch A		4.2%	
パウチB		1. 3%	
pouch B		1.3%	
カートンA		4. 5%	
carton A		4.5%	

【0056】

実施例 1~12、比較例 1~4

表 1 及び下記に示す各成分を用い、洗浄剤組成物を製造した。

なお、界面活性剤 A、B、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムを被覆成分として用いた場合には、各被覆成分を 20~40 重量%程度の水溶液とし、それを過炭酸ナトリウムに霧状にスプレーしたの

deaeration.

After that, 1 week it retained with condition of temperature 40 deg C、relative humidity 80%.

moisture permeability was sought from weight of calcium chloride of retention front and back which it measured, next formula: moisture permeability (%) with = ( $W_2-W_1$ ) X 100/ $W_1$  [In Formula,  $W_1$  shows initial stage weight (100 g) of calcium chloride,  $W_2$  shows weight of 1 week later of calcium chloride ].

moisture permeability every of container is as follows.

[0056]

Working Example 1~12、Comparative Example 1~4

detergent composition was produced making use of Table 1 and each component which is shown on description below.

Furthermore, when detergent A, B、sodium carbonate、potassium carbonate it uses, as coated ingredient it designated each coated ingredient as aqueous solution of 20 - 40 weight% extent, it covered that after in the sodium

ち、熱乾燥をすることにより被覆した。

PEG600 を被覆成分として用いた場合には、加熱して液状にした理論量の PEG600 を過炭酸ナトリウム粒子上に滴下混合したのち乾燥することにより被覆した。

PEG6000 を被覆成分として用いた場合には、過炭酸ナトリウムと理論量のフレーク状の PEG6000 を混合し、熱をかけながら攪拌したのち乾燥することにより被覆した。

界面活性剤 A:  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_8H$

界面活性剤 B:  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6CH_2CH_2OH$

PEG600: (ポリエチレングリコール分子量 600)

PEG6000: 商品名 (ポリエチレングリコール分子量 6000)

アルカリケイ酸ナトリウム A: 一般式 (I) 中、 $M=Na; Me_mO_n=CaO; y/x=1.5; z/x=0.2; w=0$

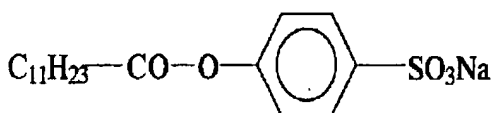
アルカリケイ酸ナトリウム B: 一般式 (I) 中、 $M=Na, K(K/Na=0.03); Me_mO_n=CaO, MgO; (Mg/Ca=0.01); y/x=1.8; z/x=0.02; w=0$

アルカリケイ酸ナトリウム C: 粉末ケイ酸ソーダ 2 号 (日本化学社製)

漂白活性化剤 A:

【0057】

【化 5】



【0058】

AS: ラウリル硫酸ナトリウム (和光純薬工業 (株) 製)

AES:  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_4SO_3H$

ディクエスト 2015DN: キレート剤 (日本モンサント社製)

次に、各洗浄剤組成物をボトル C に充填し、蓋を閉めて密封したのち、温度 40 deg C、相対湿度 80% の条件で 1 ヶ月又は 2 ヶ月保存し、保存安定性 (ケーキング性) を下記の基準により評価した。

結果を表 1 に示す。

percarbonate spray making spray, by doing thermal drying.

When PEG 600 it uses, as coated ingredient heating, it covered PEG 600 of theoretical amount which it makes liquid state after dripping mixing on sodium percarbonate particle by drying.

When PEG 6000 it uses, as coated ingredient while mixing PEG 6000 of the flake of sodium percarbonate and theoretical amount, applying heat after agitating, it covered by drying.

detergent A:  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{<sub>8H</sub>}$

detergent B:  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{<sub>6CH_2CH_2OH</sub>}$

PEG 600: (polyethylene glycol molecular weight 600)

PEG 6000: tradename (polyethylene glycol molecular weight 6000)

In alkali sodium silicate A: General Formula (I),  $M=Na; Me_mO_n=CaO; y/x=1.5; z/x=0.2; w=0$

In alkali sodium silicate B: General Formula (I),  $M=Na, K(K/Na=0.03); Me_mO_n=CaO, MgO; (Mg/Ca=0.01); y/x=1.8; z/x=0.02; w=0$

alkali sodium silicate C: powder sodium silicate 2 number (Japan chemistry supplied)

bleach activator A:

【0057】

【Chemical Formula 5】

【0058】

AS: sodium lauryl sulfate (Wako Pure Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-8875) make)

AES:  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{<sub>4SO_3H</sub>}$

Dequest 2015DN: chelator (Japan Monsanto supplied)

Next, each detergent composition it was filled in bottle C, closed cover and after sealing up, 1 month or 2 months it retained with condition of the temperature 40 deg C, relative humidity 80%, it appraised storage stability (caking) with below-mentioned standard.

Result is shown in Table 1.

表 1 中の各成分の数値は重量%表示である。

numerical value of each component in Table 1 is weight% indication.

◎:まったくサラサラである

\*: being a calico ラ completely, it is

○:一部が固まっている

0: part becoming firm, it is

△:全体的に固まっているが、容器を振れば壊れる

If becomes firm to \*:entire but, container is shaken, it is broken

×:完全に固まっており、容器を振っても壊れない

X: we to become firm completely, shaking container, it is broken

【0059】

[0059]

【表 1】

[Table 1]

		実 施 例												比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4
被覆成分	過炭酸ナトリウム	69	69	69	69	69	69	59	59	59	49	49	49	70	70	70	20
	界面活性剤A	1						1			1						
	界面活性剤B		1														
	PEG 600			1					1			1					
	PEG 6000				1												
	炭酸ナトリウム					1				1			1				
アルカリ	炭酸ナトリウム						1										
	アルカリイオンA	20	20	20	20	20	20				30			20			55
	アルカリイオンB							20	20			20			20		
	アルカリイオンC									20			20			20	
	漂白剤A			5	5			5	5	5	10	10	10			5	10
	炭酸ナトリウム	5	5	5	5	5	5	5	5	5			5	5	5	5	5
保存安定性	AS	5	5			5	5	5	5	5	10	10	5	5	5		
	AES								3	3		5	5				5
	ディエト2015DN							5	2	2		5	5				5
	1ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
	2ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	×

【0060】

保存安定性の試験終了後、実施例 1~12 の洗浄剤組成物により、変質した油脂汚れが付着したアルミニウム板の洗浄を行ったところ、高い洗浄力を示し、しかも洗浄後のアルミニウム板には特に損傷は見られなかった。

[0060]

After test ending of storage stability, with detergent composition of Working Example 1~12, when you washed aluminum sheet which lipid contaminant which degradation is done deposits, to show high detergency, furthermore as for especially damage it was not seen in aluminum sheet after washing.

【0061】

実施例 13~16、比較例 5~8

[0061]

Working Example 13~16、Comparative Example 5~8

表 2 に示す組成の洗浄剤組成物を製造し、それらを表 2 に示す容器に充填した。

It produced detergent composition of composition which is shown in Table 2, it was filled in container which shows those in Table 2.

これらの組成物について、実施例 1~12 と同様にして保存安定性を試験した。

storage stability was tested concerning these composition, to similar to Working Example 1~12.

結果を表 2 に示す。

Result is shown in Table 2.

表 2 中の各成分の数値は重量%表示である。

numerical value of each component in Table 2 is weight% indication.

【0062】

[0062]

【表 2】

[Table 2]

		実施例				比較例			
		13	14	15	16	5	6	7	8
過炭酸ナトリウム		69	69	69	69	70	70	60	20
被覆成分	界面活性剤A	1		1					
	PEG 800		1		1				
アルカリイオンナトリウムA		20	20		20	20		30	55
アルカリイオンナトリウムC				20		20			
漂白活性化剤 A					5			5	10
炭酸ナトリウム		5	5	5	5	5	5	5	5
AS		5	5			5	5		
デイクエスト2015DN				5					5
保存安定性 (1ヶ月)	ボトルA	◎	◎	◎	◎	△	△	×	×
	ボトルB	◎	◎	◎	◎	△	△	△	×
	ボトルC	◎	◎	◎	◎	○	○	○	△
	パウチA	◎	◎	○	◎	△	×	×	×
	パウチB	◎	◎	◎	◎	○	△	△	△
	カートンA	◎	◎	△	○	×	×	×	×

【0063】

透湿度が3%を超えるボトル A 及びパウチ A に充填した場合でも、実施例 13~16 の洗浄剤組成物は優れた保存安定性を示した。

よって、本発明の洗浄剤組成物は、組成物自体が実用上十分な保存安定性を有しており、それを透湿度 3%以下の容器に充填することにより、さらに保存安定性を高められることが確認された。

また、保存安定性の試験終了後、実施例 13~16 の洗浄剤組成物により、変質した油脂汚れが付着したアルミニウム板の洗浄を行ったところ、高い洗浄力を示し、しかも洗浄後のアルミニウム板には特に損傷は見られなかった。

【0064】

## 【発明の効果】

本発明の洗浄剤組成物は、優れた洗浄力を有し、基材損傷性も抑制されており、しかも保存安定性が優れている。

【0063】

detergent composition of Working Example 13~16 showed storage stability which is superior even with when it is filled in bottle A and pouch A where moisture permeability exceeds 3%.

Depending, as for detergent composition of this invention, composition itself in regard to utility had had satisfactory storage stability, furthermore it can raise storage stability, that by being filled in container of moisture permeability 3 % or less, was verified densely.

In addition, after test ending of storage stability, with detergent composition of the Working Example 13~16, when you washed aluminum sheet which lipid contaminant which degradation is done deposits, to show high detergency, furthermore as for the especially damage it was not seen in aluminum sheet after washing.

【0064】

## [Effects of the Invention]

detergent composition of this invention to have detergency which is superior, also the substrate damage behavior to be controlled, furthermore storage stability is superior.